

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-208809

(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
C08K 3/36
C08K 9/02
H01L 23/29
H01L 23/31

(21)Application number : 08-037061

(71)Applicant : MIZUSAWA IND CHEM LTD

(22)Date of filing : 01.02.1996

(72)Inventor : SUZUKI KAZUHIKO

OGAWA HIROSHI

NAKAGAWA HIDEYUKI

(54) RESIN COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR SEALING AND MOISTURE-ADSORBING FILLER USED THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. for semiconductor sealing which contains a filler excellent in miscibility and dispersibility in a resin and excellent in water-adsorbing properties and water retention in the resin by selecting a specific amorphous silica having a fixed particle shape as the filler.

SOLUTION: This compsn. contains an epoxy resin, a hardner, and an inorg. filler in an amt. of 65-90wt.% of the compsn. At least 5wt.% of the filler is fixed-shape amorphous silica particles, pref. substantially spherical particles, having an average particle size of 0.5-30 μ m, a specific surface area of 5-60m²/g, an equilibrium moisture adsorption (at 50%RH) of 5-15%, and a bulk density of 0.40-1.4g/ml. Further pref. the particles contain U and Th each in a concn. of 1ppb or lower and have such adsorption characteristics that the amt. of water adsorbed reaches the equilibrium within 50hr at 50%RH.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Are an epoxy resin, a hardening agent, and an inorganic bulking agent an epoxy resin composition to contain, and as at least some inorganic bulking agents, A resin composition for semiconductor closure containing mean-particle-diameter [of 0.5-30 micrometers], and specific surface area 5-60m²/g, 5 to 15% of the amount of equilibrium moisture absorption (RH50%), and an amorphous silica system fixed form particle of 0.40-1.4g/ml of bulk density.

[Claim 2] The resin composition according to claim 1, wherein said silica system fixed form particle has 1 ppb or less U and Th content respectively.

[Claim 3] The resin composition according to claim 1 in which said silica system fixed form particle has the adsorption property to which the amount of water adsorption in RH50% is balancing within [in 50 hours].

[Claim 4] The resin composition according to any one of claims 1 to 3 in which said silica system fixed form particle is a parenchyma top spherical particle.

[Claim 5] The resin composition according to any one of claims 1 to 4 obtained when said silica system fixed form particle calcinates a porous amorphous silica system fixed form particle at temperature of 300-1300 ** so that there may be no disadvantage crack of the particle shape.

[Claim 6] The resin composition according to any one of claims 1 to 4 obtained when said silica system fixed form particle installs an alkali metal component thru/or an alkaline-earth-metals ingredient 5 or less % of the weight to a porous amorphous silica system fixed form particle and subsequently calcinates at desiccation thru/or temperature of 300-1300 **.

[Claim 7] The resin composition according to any one of claims 1 to 6, wherein said inorganic bulking agent contains 65 thru/or 90% of the weight per constituent and at least 5% of the weight or more of an inorganic bulking agent comprises an amorphous silica system fixed form particle.

[Claim 8] A hygroscopic bulking agent for semiconductor closure comprising mean-particle-diameter [of 0.5-30 micrometers], and specific surface area 5-60m²/g, 5 to 15% of the amount of equilibrium moisture moisture absorption (RH50%), and an amorphous silica system fixed form particle of 0.40-1.4g/ml of bulk density.

[Claim 9] The hygroscopic bulking agent according to claim 8, wherein said silica system fixed form particle has 1 ppb or less U and Th content respectively.

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the hygroscopic bulking agent used for the resin composition for semiconductor closure and it which blended the amorphous silica system fixed form particle.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, the resin composition containing an epoxy resin, a hardening agent, and an inorganic bulking agent is widely used for closure of semiconductor devices, such as a transistor, IC, and LSI. Although this resin composition depends the reason for using an epoxy resin composition as a sealing material for semiconductor on excelling in an electrical property, moisture resistance, heat resistance, the mechanical property, the adhesive property with other parts, etc., In order to increase the quantity of an epoxy resin, etc., to raise a mechanical strength and to raise heat resistance, moisture resistance, etc., blending inorganic bulking agents, such as spherical silica, is performed widely (for example, refer to JP,3-209747,A, JP,5-217702,A, and JP,7-161879,A).

[0003]However, the sealing material for semiconductor which comprises the constituent which contains a publicly known epoxy resin, a hardening agent, and an inorganic bulking agent conventionally has problems, such as generating a crack or causing degradation of an electrical property by subsequent temporality on the occasion of soldering of a semiconductor device etc. which used this.

[0004]That is, as the flume which is resin excellent in moisture resistance, since the epoxy resin has a functional group of hydrophilic nature, it has some hygroscopicity. There is much surface activity of the inorganic bulking agent blended with an epoxy resin, and on the inside thru/or surface, although it is some, moisture is adsorbed.

[0005]These moisture contained in the hardened epoxy resin composition expands according to the elevated temperature put in the case of soldering, and generates the crack of a resin part, a sealed condition will be destroyed by this and disclosure of the atmosphere to a semiconductor device body will generate it. Also when the above-mentioned crack does not occur in a sealing agent, the moisture which shifted to the semiconductor device side according to the elevated temperature causes a trouble of generating the open circuit by electrode corrosion, and the leakage current by moisture.

[0006]Efforts are paid that the request which is going to miniaturize and metrize a semiconductor device is large, and thickness of a sealing agent should be made thin for this reason. However, in blending a lot of inorganic bulking agents especially into an epoxy resin in this case, there is a tendency which moisture (humidity) penetrates inside through the wall surface of a sealing agent, but the conventional material cannot yet be enough satisfied about interception of humidity.

[0007]In JP,1-294476,A, adding driers, such as silica gel, and improving hygroscopicity in resin for stowage container formation of a semiconductor, is indicated.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Although the above-mentioned conventional technology deserves attention at the point which is going to solve the problem of the moisture absorption in an IC package by use of a drier, Catching stably and effectively the moisture in the resin composition for semiconductor closure of a thing effective in catching the moisture in the atmosphere over a long period of time found that driers, such as silica gel, were not so effective.

[0009]Therefore, the above-mentioned fault in the conventional epoxy resin system sealing agent is canceled, and the purpose of this invention is excellent in water adsorption nature and holdout, and its durability, and is to provide the resin composition for semiconductor closure excellent in combination nature, a moldability, etc. of a resin composition.

[0011]

[Means for Solving the Problem]According to this invention, are an epoxy resin, a hardening agent, and an inorganic bulking agent an epoxy resin composition to contain, and as at least some inorganic bulking agents, A resin composition for semiconductor closure containing mean-particle-diameter [of 0.5-30 micrometers] and specific surface area 5-60m²/g, 5 to 15% of the amount of equilibrium moisture moisture absorption (RH50%) and an amorphous silica system fixed form particle of 0.40-1.4g/ml of bulk density, especially a spherical particle is provided.

[0012]According to this invention, again Mean-particle-diameter [of 0.5-30 micrometers], and specific surface area 5-60m²/g, A hygroscopic bulking agent for semiconductor closure comprising 5 to 15% of the amount of equilibrium moisture moisture absorption (RH50%) and an amorphous silica system fixed form particle of 0.40-1.4g/ml of bulk density, especially a spherical particle is provided.

[0013]As for said silica system fixed form particle, for a use of highly efficient encapsulant for semiconductor devices, it is preferred to have 1 ppb or less U and Th content respectively.

[0014]As for said silica system fixed form particle, it is preferred that the amount of water adsorption in RH50% has the adsorption property which is balancing within [in 50 hours].

[0015]Although a hygroscopic bulking agent used for this invention is not limited to this, a porous amorphous silica system fixed form particle, Especially in specific surface area, more than 400-m²/g and pore volume particles of 0.10 or more ml/g, It calcinates at 300-1300 **, or an alkali metal component thru/or an alkaline-earth-metals ingredient are installed 5 or less % of the weight to an amorphous silica system fixed form particle of the above-mentioned porosity so that there may be no disadvantage crack of the particle shape, and it is obtained by subsequently calcinating at desiccation thru/or temperature of 300-1300 **.

[0016]In a resin composition of this invention, 65 thru/or 90% of the weight per constituent of an inorganic bulking agent contains, and a thing of an inorganic bulking agent for which an amorphous silica system fixed form particle occupies especially 20 thru/or 85 % of the weight at least 5% of the weight is desirable to it.

[0017]

[Embodiment of the Invention]In order to catch effectively the moisture in the epoxy resin composition for semiconductor closure, From the fact that amorphous silica with big specific surface area like [as a drier] silica gel before was used to being completely unexpected. It found out that the amorphous silica system fixed form particle of specific surface area which moreover has the amount of equilibrium moisture moisture absorption of a fixed range (RH50%) quite small was effective rather than silica gel.

[0018]Especially the hygroscopic bulking agent used by this invention 0.5-30 micrometers Namely, the mean particle diameter (number average particle diameter by electron microscope observation) of 1-10 micrometers, The specific surface area (BET adsorption method) of 5-60m²/g, especially 10-50-m²/g, It is the feature to comprise especially 7 to 13% of the amount of equilibrium moisture moisture absorption (RH50%) and the amorphous silica system fixed form particle which has 0.40-1.4g/ml of bulk density [0.5-1.3g/ml of] especially 5 to 15%.

[0019]A fixed form is a term corresponding to an infinite form, and it means that the shape of particles is mutually fixed by similar figures, for example, in the case of a spherical particle as used herein, means that all the particle is spherical on parenchyma. This is the same also in the particles except spherical, for example, a cube, hexagon-head tabular, the shape of a hexagonal prism, octahedron, a dodecahedron, icositetrahedron, and the polyhedron of 32 respiratory inlet covering.

[0020]In the amorphous silica system fixed form particle of this invention, while mean particle diameter is in 0.5-30 micrometers and the comparatively detailed range, it is one feature that the shape is controlled by the fixed form particle. That is, it is difficult for an amorphous inorganic particle to take fixed form particle structure generally, and the diameter of microscopic particles in which the condensation tendency between particles also tended to become remarkably stronger as particle diameter became detailed, but each particle became independent of clear fixed form particle shape in the particle hygroscopicity bulking agent used for this invention is maintained.

[0021]Drawing 1 of an accompanying drawing is a scanning electron microscope photograph (one 10,000 times the magnification of this) of an example of an amorphous silica system fixed form spherical particle used for this invention, and shows the above-mentioned fact clearly.

[0022]On the other hand, drawing 2 is an X diffraction image of the above-mentioned amorphous silica system fixed form particle, no diffraction peak peculiar to silica or a silicate is observed, but the amorphous thing is shown.

[0023]It is also important for this amorphous silica system fixed form particle to have the particle diameter of

mentioned range, it is not desirable.

[0024]It is regular in particle diameter and the amorphous silica system fixed form particle used for this invention has remarkable sharp particle size distribution. Although particle size distribution is generally searched for as particle size distribution of the volume reference by a Coulter counter and various forms are shown in the expression, Generally it can express with the ratio of the particle diameter (D_{25}) corresponding to 25% of the integrated value from the large diameter side, and the particle diameter (D_{75}) corresponding to 75% of an integrated value. Generally especially the value of D_{25}/D_{75} of the amorphous silica system fixed form particle used for this invention is 1.7 or less two or less.

[0025]In the amorphous silica fixed form particle used for this invention, specific surface area as amorphous silica An exceptionally low value, That is, while it is controlled by $5-60\text{-m}^2/\text{g}$ and the comparatively low range and bulk density is moreover maintained by the value high in ml and $0.40-1.4\text{g}/\text{ml}$, it is the remarkable feature that the amount of equilibrium moisture moisture absorption (RH50%) is maintaining 5 to 15% and a comparatively big value.

[0026]That is, it is telling the following thing that the above-mentioned specific surface area and the amount of equilibrium moisture are in a mentioned range. Namely, although the fine pores of various sizes exist in amorphous silica, Since measurement of specific surface area is based on adsorption of nitrogen gas and the amount of equilibrium moisture moisture absorption is based on adsorption of moisture with a natural thing on the other hand, in this amorphous silica fixed form particle. The thing with comparatively many [relatively] fine pores of a byway used as the adsorption site of nitrogen gas for which there are comparatively few fine pores of a major diameter, and they, on the other hand, serve as an adsorption site of a water molecule relatively is meant. Since the hole in particles is controlled by the relation with bulk density to reduce the quantity of a comparatively big thing (50 A or more of pore radii), and the quantity of macro pore (generally 1000 A or more of pore radii) also among the fine pores mentioned above, bulk density serves as DENSU, The advantage that the handling as a granular material becomes easy and combination to an epoxy resin and distribution become easy is acquired.

[0027]It is important for the hygroscopic bulking agent used by this invention about water adsorption nature, moisture holdout, and its durability to have 5 to 15% of the amount of equilibrium moisture moisture absorption. Namely, the capacity itself in which the above-mentioned amount of balanced moisture absorption can absorb moisture in less than 5% is insufficient, if 15% is exceeded on the other hand — a hygroscopic bulking agent — before epoxy resin combination — or the initial use as a sealing agent has a tendency which absorbs moisture moisture, the durability of water adsorption nature is not acquired and there is a fault of emitting moisture on the occasion of with solder etc. at the time of heating. The amorphous silica system fixed form particle in the range whose amount of balanced moisture absorption is 5 to 15% is excellent in the moisture absorption speed which was most suitable for adsorbing the moisture in a sealing agent, and hygroscopic durability, and has the feature of not emitting moisture rapidly under heating.

[0028]Drawing 3 of an accompanying drawing is the graph which plotted the relation of the amount of moisture absorption and time in RH50% about the amorphous silica system fixed form particle, silica gel, and zeolite of this invention, and the quantity with which the curve was saturated for the flat is the amount of equilibrium moisture moisture absorption. From this graph, with zeolite, although the standup of moisture absorption is large, the saturation of moisture absorption is produced immediately, and on the other hand with silica gel, it is understood to a thing with a slow moisture absorption speed that the amorphous silica system fixed form particle of this invention shows those middle moisture absorption characteristics.

[0029]As for especially the silica system fixed form particle used by this invention, it is preferred that the amount of water adsorption in RH50% has the adsorption property which will be in an equilibrium situation in 10 thru/or 50 hours for less than 50 hours.

[0030]In order to provide the characteristic as a desiccant, and the characteristic as a bulking agent, it is important that bulk density is in the range which is $0.40-1.4\text{g}/\text{ml}$. That is, when bulk density is lower than a mentioned range, and the particle strength as a bulking agent, paints nature (combination nature, dispersibility), etc. fall and it is larger than a mentioned range, moisture absorption performance etc. come to be inferior.

[0031]When it maintains moisture absorption speed in the optimal range that specific surface area is in $5-60\text{-m}^2/\text{g}$, it is important. When specific surface area exceeds $60\text{-m}^2/\text{g}$, moisture absorption speed becomes large too much, the durability of moisture absorption performance comes to be missing, and when specific surface area is less than $5\text{-m}^2/\text{g}$ on the other hand, an adsorption rate is too small and inferior to moisture

or more ml/g. It calcinates at 300–1300 **, or an alkali metal component thru/or an alkaline-earth-metals ingredient are installed 5 or less % of the weight to the amorphous silica system fixed form particle of the above-mentioned porosity so that there may be no disadvantage crack of the particle shape, and it is obtained by subsequently calcinating at desiccation thru/or the temperature of 300–1300 **. That is, control of fine pores is effectively performed by the above-mentioned calcination or alkali treatment.

[0033]The amorphous silica system fixed form particle of the porosity used as a raw material is obtained by the method by the acid treatment of the zeolite mentioned later, the condensation grown method of a silica particle, the granulation method of silica gel particulate dispersion liquid, etc.

[0034](1) Although the crystal structure is destroyed substantially, the amorphous silica system fixed form particle of the acid treatment porosity of zeolite the crystalline zeolite which has the shape of particle of a fixed form, Acid neutralizes under the condition as for which a disadvantage-on parenchyma crack does not have the shape of particle, and it is manufactured by removing a part for a part for an alkaline metal, and aluminum in this zeolite.

[0035]As crystalline zeolite of a raw material, the zeolite A, the zeolite X, the zeolite Y, the zeolite Pc, ANARUSAIMU, etc. are used from a point of the ease of composition and acquisition, and the ease of processing. From the shape of a cube, and the zeolite Pc, the fixed form particle of a globular shape and the shape of 24 face pieces from ANARUSAIMU is obtained from the zeolite A. The zeolite Pc is suitable for ANARUSAIMU of 24 face pieces for the purpose of obtaining a spherical particle, as polyhedron particles again.

[0036]Although inorganic acid is also used without the restriction when organic acid is also exceptional, economically, as for the acid to be used, acid, such as chloride, sulfuric acid, nitric acid, and phosphoric acid, is used. These acid is used for a neutralization reaction with crystalline zeolite in the form of dilution solution.

[0037]If acid is added to the aqueous slurry of crystal zeolite, naturally along with addition of acid, pH will shift to the acidity side, but the pH of liquid shifts to the alkali side again after the end of addition, and there is a tendency saturating to a fixed pH value. At the time of this saturated pH, i.e., stability, without spoiling particle shape, 7.0 thru/or 3.0, and neutralizing so that it may become especially the range of 6.5 thru/or 4.0 have preferred pH in order to make zeolite amorphous. Subsequently, it calcinates after rinsing / desiccation and processes from acid more than equimolar to Na_2O and $\text{aluminum}_2\text{O}_3$.

[0038]The amorphous alumina silica particle obtained when acid treatment carries out elution removal of the part for alkalinity and aluminum filters, is rinsed as occasion demands, and it dries and it is used for said processing.

[0039]Again the amorphous silica system fixed form particle of condensation grown method porosity (2) Alkaline silicate solution, After mixing the acid aqueous solution of water soluble organic polymer and the amount of partial neutralization, making the granular material which neglects this mixed liquor and comprises the partial neutralized substance of an alkaline silicate generate and separating this granular material, it is obtained also by neutralizing from acid. These spherical silica particles come to hand easily as a trade name Ms. pearl by Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.

[0040]As an alkaline silicate used as a raw material, m is the number of 1 thru/or 4, especially the number of 2.5 thru/or 3.5 among a following formula $\text{Na}_2\text{O}-m\text{SiO}_2$ type. The solution of the alkaline silicate which has *****, especially a sodium silicate is used. The presentation of this alkaline silicate is related to the stability of mixed liquor, the yield of the granular material to generate, and grain size.

[0041]Especially the concentration of an alkaline silicate is good to make it the concentration as SiO_2 in the inside of mixed liquor serve as a range which is 4 thru/or 8 % of the weight 3 thru/or 10% of the weight.

[0042]In this method, a water soluble polymer is used as condensation growing agents of silica particles. As condensation growing agents, although carboxymethyl cellulose (CMC) is the most preferred, an acrylamide system polymer and other water soluble polymers can be used for others. Especially condensation growing agents are used in the quantity which will be 5 thru/or 50 % of the weight 1 thru/or 100% per all the silica in an alkaline silicate solution, and by a SiO_2 weight reference.

[0043]In this method, the condensation growth auxiliary agent which comprises a water-soluble inorganic electrolyte or other water soluble polymers can also be used in CMC and combination. As a water-soluble inorganic electrolyte, if it is water solubility and is an inorganic electrolyte which has agglutination to sol etc., can use arbitrary things, but. The mineral acid salt or organic acid salt of the 1st fellows of the periodic table, the 2nd fellows, the 3rd fellows, the 4th group metal, or other transition metals is used, and the suitable example is as follows.

sulfate, an aluminium chloride, and titanyl sulfate.

[0045] Other water soluble polymers can also be used as condensation growing agents or a condensation growth auxiliary agent. For this purpose, starch and guar gum with sufficient compatibility with CMC, locust bean gum, Gum arabic, tragacanth gum, PURITE issue gum, crystal gum, The polymers of Nonion systems, such as senega RUGAMU, PVA, MECHIRU cellulose, sodium polyacrylate, hydroxyethyl cellulose, methyl cellulose, ethyl cellulose, and a polyethylene glycol, can also be used.

[0046] As acid used for neutralization, although various inorganic acid and organic acid are used, it is good to use mineral acid, such as sulfuric acid, chloride, nitric acid, and phosphoric acid, and sulfuric acid is most excellent from the economical standpoint, also among these in respect of the yield of granular material, and the uniformity of particle diameter and a gestalt. In order to perform a homogeneous reaction, it is good although using in the form of a dilution-water solution uses it by 1 thru/or 15% of the weight of concentration often and generally. Water-soluble electrolytes, such as NaCl, especially acid salt, and neutral salt may be added to these acid. The quantity of the acid used even if it faces mixing is good for the pH of mixed liquor to use in 10.2 thru/or 11.2, and quantity that is set especially to 10.5 thru/or 11.0 so that partial neutralization may generate a homogeneous mixed solution (it is transparent).

[0047] In this method, acid may be added, after adding condensation growing agents after there being no restriction in an addition order of each above-mentioned ingredient, for example, adding acid to alkaline silicate solution, and adding condensation growing agents to alkaline silicate solution conversely. Naturally these may be added simultaneously. When using a condensation growth auxiliary agent, this condensation growth auxiliary agent may be used as an aquosity medium for adding each ingredient, or may be beforehand added in acid. Each ingredient is mixed enough, after making it uniform, this mixed liquor is settled and the granular material of a partial neutralized substance is deposited.

[0048] Generally as this deposit condition, 0 thru/or 100 ** of neglect of 3 thru/or about 20 hours is suitably suitable at the temperature of 10 thru/or 40 ** suitably for 1 thru/or 50 hours. The particle diameter of deposit particles becomes large, so that temperature is generally low, and the particle diameter of deposit particles becomes small, so that temperature is high. The particle diameter of granular material can be controlled by control of temperature in this way. After the particles which separated the depositing particles and mother liquor and carried out re dispersion to water add acid and neutralize, let them be the raw materials for processing which operated rinsing, desiccation, a classification, etc. and were mentioned above. Since undeposited a part for silica and condensation growing agents contain in the separated mother liquor or the dispersion liquid after neutralization, these can be reused effective in the following mixed deposit.

[0049] moreover — accepting necessity — mixed liquor — arbitrary silica with detailed particle diameter — it can also add beforehand in the quantity mentioned above on the SiO_2 standard per silica full weight by using sol, silica gel, or anhydrous silica powder as a nucleating additive or an extender. As for the silica to be used, it is preferred to have submicron particle diameter.

[0050] (3) The granulation method of silica gel particulate dispersion liquid and a porous amorphous silica system fixed form particle, It faces making the sol which mixes an alkaline silicate solution and mineral acid in an instant, makes form sol, and is formed emit into a gas medium, and making gel form, and is manufactured also by making either [at least] an alkaline silicate solution or mineral acid distribute an insoluble in water nature particle as a macro pore improver.

[0051] As an alkaline silicate, the solution of the alkaline silicate which has the presentation mentioned above, especially a sodium silicate is used.

[0052] The concentration of 100 thru/or 225g/1 and the thing which has especially the concentration of 130 thru/or 150g/1 are preferred for the concentration of an alkaline silicate on a SiO_2 standard.

[0053] As acid, although various inorganic acid and organic acid are used, it is good to use mineral acid, such as sulfuric acid, chloride, nitric acid, and phosphoric acid, and sulfuric acid is most excellent from the economical standpoint, also among these in respect of the uniformity of the performance of spherical silica gel, particle diameter, and a gestalt. In order to perform a homogeneous reaction, it is good for using in the form of a dilution-water solution to use it by 1 thru/or 15% of the weight of concentration often and generally.

[0054] An aquosity medium has familiarity (compatibility) by insoluble in water nature, and as a particle added in an alkaline silicate or acid, if stable, an inorganic thing can also use an organic thing widely, but generally an inorganic thing is preferred.

[0055] as an inorganic particle — the [periodic table] — the [III A fellows and] — the [IVA fellows and] — the [IVB fellows and] — the [VB fellows or] — the oxide of a VIII group element, a multiple oxide, hydride, or compound hydride can be mentioned. Specifically, alumina, silica, a titania, zirconia, vanadium

alumina, as silica, specific surface areas, such as gibbsite type aluminium hydroxide and quasi-boehmite type alumina gel, are used, and the thing more than $50\text{-m}^2/\text{g}$ is used advantageously.

[0057]As an inorganic particle, the clay or zeolite of a TEKUTO aluminosilicate or a phyllo aluminosilicate especially nature, or composition can be used. As argillite, montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite, hectorite, a sauconite, halloysite, pyrophyllite, kaolinite, antigorite, sepiolite, a palygorskite, a vermiculite, etc. can be mentioned. As zeolite, the various zeolite of A type, an X type, Y type, and P type, mordenite, Silicalite, and ZSM-5 grade can be mentioned. These acid treatment things and burned products can also be used, and activated carbon can also be further used as a particle.

[0058]It is preferred that they are the mean particle diameter whose particle is 0.01 thru/or 15 micrometers, and the particles which have the mean particle diameter which is 0.1-2 micrometers especially.

[0059]An alkaline silicate solution may be distributed, or mineral acid may be made to distribute a particle, a particle stable to alkali, for example, aluminium hydroxide, is good to add to an alkaline silicate, and a particle stable in acid on the other hand, for example, amorphous silica, is good to add to mineral acid.

[0060]A particle (SP) is a silica (SiO_2) standard in an alkaline silicate, and is good to use in $\text{SiO}_2\text{:SP}=95:5$ thru/or 55:45, and the quantity used as especially the weight ratio of 85:15 thru/or 70:30.

[0061]The alkaline silicate solution or mineral acid which distributed the particle should have the viscosity of 20 or less centipoises, and, moreover, can perform mixing with an alkaline silicate and mineral acid to the inside of a short time uniformly extremely by maintaining to the above-mentioned viscosity.

[0062]Supply the alkaline silicate and mineral acid which were manufactured in this way and in which the particle was added by at least one side to a two fluid nozzle, mix both in an instant and sol is made to form, and subsequently to the inside of a gas medium it emits, and is made to gel in this method.

[0063]The rate of a delivery rate of an alkaline silicate and mineral acid to a two fluid nozzle of it being the thing that pH at the time of mixing is set to 6 thru/or 11 is good, and although various ratios of a flow are changed and it deals in them, it is desirable that it is generally in the range of 70:30 thru/or 50:50.

[0064]As a two fluid nozzle, it has an internal cylinder part and an outer tube section, and the nozzle which has a delivery in the point of an internal cylinder part at the point of mixing parts and mixing parts is used, one fluid is supplied to an internal cylinder part, and what has a passage of the fluid of another side in the annular part between an internal cylinder part and an outer tube section is suitable. In order to supply a fluid to an internal cylinder part and an annular part, when introducing a fluid into the tangential direction and producing a turning stream enables momentary mixing, it is desirable, and it is most preferred that both turning direction is for reverse mutually. Although it generally is not required, the guide blade for turning stream generating can also be provided as indicated to JP,48-13834,B.

[0065]the silica breathed out from a two fluid nozzle --- sol is gelled being maintained at the form of a drop in a gas medium, and serves as spherical silica hydrogel. The regurgitation of the hydrosol from a nozzle may be performed in the arbitrary directions, may go to decline to conical shape, and may be performed to facing up or sideways.

[0066]It is good for the dropping direction of silica hydrogel to form the receptacle tank of the silica hydrogel which accommodated the aqueous medium. It is preferred to make aging or dealkalization of silica hydrogel, etc. perform in this receptacle tank.

[0067]Generally, if it invests in dilute-alkali solution to the receptacle tank, it can collect, without crushing silica hydrogel, and the silica gel performance and whose shape were stable can be obtained by riping this. 4 thru/or about 16 hours is suitable for maturation treatment at the temperature of 40 thru/or 15 **.

[0068]The silica hydrogel which finished maturation treatment is good to give the dealkalization processing by acid treatment, in order to remove the alkalinity which remains in gel. This dealkalization processing uses the acid aqueous solution of pH 1 thru/or 3.5, and processing of 8 thru/or about 24 hours is appropriate for it at the temperature of 40 thru/or 15 **.

[0069]The silica gel which finished these processings is given to washing processing. Washing processing is good to use a stream, and for pH to be in the range of 7.5**0.1, and to make it conductivity serve as the range of 50mS.

[0070]The silica gel obtained at the end is dried, and it is considered as xerogel of silica. This desiccation is 80 thru/or 200 ** in temperature, and it is preferred to carry out for 12 thru/or about 48 hours. Desiccation can also be performed as what is called steaming desiccation under existence of a steam.

[0071]Although baking treatment of the amorphous silica system fixed form particle of the porosity acquired by performing it above is performed at the temperature of 300 thru/or 1300 **, the concrete conditions of this calcination provide that control of fine pores which have the physical properties which the amorphous

way, just to determine a firing condition on the balance of the specific surface area and pore volume which a raw material has, and the specific surface area and the amount of equilibrium moisture absorption (RH50%) which are considered as a request.

[0073]It is effective in controlling fine pores to have the physical properties in which also making a porous amorphous silica system fixed form particle install a part for a part for an alkaline metal and alkaline-earth metals shrank the fine pores in these particles, and the amorphous silica system fixed form particle mentioned it above.

[0074]A part for a part for an alkaline metal or alkaline-earth metals should be used in the quantity of the range which does not spoil hygroscopicity, and, generally should be used 5 or less % of the weight by the oxide basis to the porous amorphous silica system fixed form particle especially in 2 or less % of the weight of quantity. If a part for a part for an alkaline metal or alkaline-earth metals is used at 1 % of the weight or more, also when not calcinating, it should be understood that control of desired fine pores is performed. Of course, what is necessary is just to perform baking treatment, while control of fine pores is not advancing even to a desired grade.

[0075]Although it can naturally blend into the resin composition for semiconductor closure, without performing exceptional processing, after pretreating the hygroscopic bulking agent of this invention with a publicly known combination drug depending on a request, it can be blended into a resin composition.

[0076]For example, in order to raise further the mobility as a granular material, and the dispersibility to the inside of resin of particles, externally adding of the particle dispersibility improvers, such as vapor phase method silica, gaseous phase method alumina, and a gaseous phase method titania, can be carried out in 1 thru/or about 10% of the weight of quantity.

[0077][Epoxy resin] In this invention, as an epoxy resin, all the epoxy resins currently conventionally used for the field of a sealing agent can be used, and the resin which generally has two or more epoxy groups in one molecule is used. Although there are various kinds of things, such as poly glycidyl ether, poly glycidyl ester, and cycloaliphatic epoxy resin, as an epoxy resin, Glycidyl ether, these bromination things, etc. of a bisphenol A type, a bisphenol female mold, a bisphenol A D type, a phenol novolac type, a cresolnovolac type, a glycidyl amine type, and polyhydric phenol are suitable.

[0078]a [hardening agent] — what is generally known as a hardening agent of an epoxy resin as a hardening agent — ***** — things are made, for example, amines, polyamide amines, acid anhydrides, polyamide, dicyandiamide, etc. can be used. As amines, specifically N-aminoethyl piperazine, diethylenetriamine, Triethylenetetramine, trimethyl hexamethylenediamine, isophoronediamine, They are used by meta-xylylene diamine, a meta-phenylenediamine, diaminodiphenylmethane, etc., and as acid anhydrides, Phthalic anhydride, trimellitic anhydride, methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, a dodecenyl succinic anhydride, ethyleneglycol bis(anhydrotrimellitate), a maleic anhydride, etc. are used.

[0079][Bulking agent] In this invention, the above-mentioned hygroscopic bulking agent can also be alone used as a bulking agent, and can also be used combining other bulking agents. As other bulking agents, crystalline silica, fused silica, alumina, an ata PAL guide, Kaolin, carbon black, graphite, fines silicic acid, a calcium silicate, Diatomite, magnesium oxide, magnesium hydroxide, aluminium hydroxide, Slate powder, a sericite, Flint, calcium carbonate, talc, feldspar powder, Molybdenum disulfide, baryte, a vermiculite, whiting, mica, agalmatolite clay, Gypsum, silicon carbide, zircon, a glass bead, a milt balloon, asbestos, Glass fiber, carbon fiber, rock wool, slag wool, boron USUIKA, stainless-steel textiles, a white titanium pigment, a flower of zinc, red ocher, iron black, Synthetic Ochre, titanellow, oxidation chrome green, ultramarine, Prussian blue, etc. are mentioned.

[0080][Combination formula] As opposed to 1 Eq of epoxy groups which said hardening agent is used in sufficient quantity to stiffen an epoxy resin, and are generally contained in an epoxy resin in the sealing agent constituent of this invention, 0.6-1.4 Eq of functional groups reacted to the epoxy group in a hardening agent are used in quantity which turns into 0.8-1.2 Eq preferably.

[0081]On the other hand, especially an inorganic bulking agent is good to blend 65 thru/or 90% of the weight per whole constituent, so that 75 thru/or 90 % of the weight may be occupied, The hygroscopic bulking agent by this invention may be good to blend so that at least 5% of the weight of an inorganic bulking agent may be occupied, and, of course, the whole quantity of an inorganic bulking agent may be a hygroscopic bulking agent, or a part may be a hygroscopic bulking agent.

[0082]A publicly known resin combination drug can be blended with the resin composition for semiconductor closure of this invention in itself, For example, (b) nature or synthetic paraffin, micro wax, polyethylene wax, The thing of the hydrocarbon system of chlorination polyethylene wax etc., (**-) stearic acid, The thing of fatty acid systems, such as lauric acid, (**) octadecanamide, the Barh Myzin acid amide, Oleic amide, an

paints, such as mixed stock lubricant thru/or the release agent of them, fire retardant, such as antimonous oxide, and carbon black, etc. can be blended according to a publicly known formula in itself.

[0083]In preparation of the resin composition for semiconductor closure of this invention, the various ingredients mentioned above, i.e., an epoxy resin, a hardening agent, and a hygroscopic bulking agent — or the combination blend of the inorganic bulking agent being carried out further, and it kneading with a mixer or a roller, and, It is considered as the constituent for shaping and this is used for shaping of covering for closure of semiconductor devices, such as a transistor, IC, and LSI, a forming mold, a stowage container (package), etc. Of course, the resin composition for semiconductor closure of this invention can also be used for adhesion with the container of a package, and a lid in the form of a fluid thru/or a semisolid.

[0084]

[Example]The following example explains this invention further. The powdered substance nature of this example was measured by the following methods.

1. Typical particles were chosen from the photograph image acquired with the particle diameter scanning electron microscope (Hitachi make S-570) 50 pieces, the diameter of the particle image was measured using the scale, and it was considered as particle diameter.
2. a D_{25}/D_{75} Coulter counter (TA-II type by a coal tar electronics company) — it measured using the aperture tube 50 μ by law, and 25% of particle size value of the integrated value was μ (ed) and calculated with 75% of particle size value.
3. Sorptomatic Series 1800 by specific surface area and a pore volume KARURO erba company was used, and it measured with the BET adsorption method.
4. It measured based on bulk density JIS K-6220.6.8.
5. Put about 1 g of the amount samples of moisture absorption into the 40x40-mm weighing bottle which measured weight beforehand, and cool radiationally in the desiccator after 3-hour desiccation with a 150 $^{\circ}$ C electric constant temperature oven. Subsequently, the weight of the sample was weighed precisely, it put in the desiccator beforehand prepared to 50% of relative humidity with sulfuric acid, and the weight of 72 hours after was measured and found.
6. It asked based on oil absorption JIS K 6220.6.21.
7. It asked based on pHJIS K-5101.26.
8. It asked with the refractive-index immersion method.
9. After sulfuric acid, nitric acid, and hydrofluoric acid decomposed the test sample for chemical analysis of U and Th, it asked for U in this solution obtained by melting in the aqua fortis and considering it as a predetermined solution, and measurement of Th by the ICP mass analysis.

[0085]To the reaction vessel made of resin with an agitator with example 1 content volume of 150 l, 75 kg of 3 N-HCl solutions, and Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd. make siluton AMT-silica #100B, # 300B (the spherical silica particles produced by processing Pc type zeolite.) The mean particle diameter of 1 or 5 micrometers reaches, similarly distributed 10 kg each of siluton ANS-200 (24 face-piece silica particle, mean particle diameter of 21 micrometers which are produced by carrying out acid treatment of ANARUSAIMU of 24 face pieces) powder, respectively, 85 $^{\circ}$ C was made to warm gradually under stirring, and heat treatment was performed at the temperature for 7 hours. Subsequently, carried out suction filtration of this acid treatment slurry, pure water performed same processing with 3N-nitric acid after washing enough, it was made to rinse and filter enough with pure water, and the hydrous cake-like sample 1-0 (#100B), 2-0 (#300B), and 3-0 (ANS-200) were obtained. A 110 $^{\circ}$ C homoiothermal oven ground the sample 1-0 of this hydrous cake, 2-0, and 3-0 after desiccation, it calcinated at the temperature of about 900 $^{\circ}$ C with the electric furnace further for 40 minutes, and the sample 1-1, 2-1, and 3-1 were prepared. the sample 1-0, 2-0, and 1-3 — it distributing 600 g each by a homomixer, and after adjusting to the slurry of 30% of concentration, [next,] add a NaOH solution 20% and a 150 $^{\circ}$ C electric constant temperature oven grinds with a sample mill after 20-hour desiccation after 1 more hour stirring so that the amount of Na_2O may be 0.8wt% to SiO_2 — each of a dry article -- the sample 1-2, 2-2, and 3-2 were obtained. This powder description was shown in the 2nd table. Next, the sample 1-2, 2-2, and 3-2 were calcinated at 630 $^{\circ}$ C for 1 hour, and the sample 1-3, 2-3, and 3-3 were obtained, respectively. The description of the powder was shown in the 1st table and the 2nd table.

[0086]

[Table 1]

	試料1-0	試料2-0	試料3-0	試料1-1	試料2-1
粒 径 (μm)	1.5	3.2	23	1.4	9.1
D_{25}/D_{75}	1.5	1.4	1.6	1.5	1.6
比表面積 (m^2/g)	600	550	480	60	55
細孔容積 (ml/g)	0.40	0.38	0.21	0.13	0.05
カサ密度 (g/cm^3)	0.59	0.68	1.21	0.67	0.83
吸 湿 量 (RH50%)	21	18	16	9.2	6.5
吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	49	25	20	36	22
pH	4.5	4.6	4.8	6.3	6.5
屈折率	1.45	—	1.45	—	1.47
MO (%)	—	—	—	—	—
U、Th量 (ppb)	—	—	—	1>、1>	1>、1>

[0087]

[Table 2]

試 料 No	試料3-1	試料1-2	試料2-2	試料3-2
粒 径 (μm)	20	1.3	3.3	20
D_{25}/D_{75}	1.5	1.5	1.6	1.6
比表面積 (m^2/g)	33	42	48	33
細孔容積 (ml/g)	0.04	0.13	0.03	0.04
カサ密度 (g/cm^3)	1.3	0.70	0.82	1.30
吸 湿 量 (RH50%)	5.7	7.4	6.5	6.7
吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	17	37	20	22
pH	6.5	9.5	9.4	9.7
屈折率	1.46	1.47	1.47	—
MO (%)	—	Na ₂ O 0.8	Na ₂ O 0.8	Na ₂ O 0.8
U、Th量 (ppb)	—	1>、1>	1>、1>	

[0088]the container made from stainless steel of 2300 l. of examples — the marketing No. 3 sodium silicate (SiO₂ 27.0%, Na₂O 45.0%, 45.0% of SiO₂ concentration in total volume) and 105 kg of water for Na₂O

after the end of pouring was stopped, it settled at the temperature for 10 hours, and the spherical silica particles which are the precursors of this invention were deposited. Next, a stirred part scattered the gel of spherical silica particles which deposited, 41.6 kg of sulfuric acid of 14% of concentration was added to this, and deNa processing of 1 hour was performed (pH at this time was 1.2). Next, rinsed this slurry enough after ***** and with pure water, the pan was made to carry out re dispersion of the filter cake into the 2N- solution of hydrochloric acid, agitation treatment was fully carried out, filtration and rinsing were carried out similarly, and the sample 4-0 of the hydrous cake of porosity spherical silica with a particle diameter of 2.2 micrometers was obtained. Dry back and grinding of this hydrous cake (4-0) were done with a 110 ** homoiothermal oven, it calcinated at the temperature of 950 ** with the electric furnace further for 30 minutes, and the sample 4-1 was adjusted. Enough this hydrous cake (sample 4-0) using a high-speed homomixer After distribution (18% of SiO₂ concentration), NaOH water (it dissolves in pure water and the Wako Pure Chem special grade chemical is prepared) was added 10% so that it might become 0.8% in Na₂O minutes to SiO₂, after 1-hour stirring, a 150 ** homoiothermal oven ground after desiccation over 24 hours as it is, and the sample (sample 4-2) was prepared. Subsequently, this powder was calcinated at 800 ** for 1 hour, and the sample (sample 4-3) was prepared similarly. The powder description of each sample was shown in the 3rd table.

[0089]

[Table 3]

	試料4-0	試料4-1	試料4-2	試料4-3	試料5-1
粒 径 (μm)	2.2	2.4	2.3	2.1	7.6
D ₂₅ /D ₇₅	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5
比表面積 (m ² /g)	740	38	60	45	40
細孔容積 (ml/g)	0.56	0.13	0.18	0.05	0.06
かさ密度 (g/cm ³)	0.35	0.58	0.48	0.57	0.75
吸 湿 量 (RH50%)	19	6.8	13.8	6.4	7.3
吸油量 (ml/100g)	150	65	90	56	68
pH	4.5	6.0	8.4	8.6	7.4
屈折率	1.45	—	1.47	1.48	1.47
MO (%)	—	—	Na ₂ O 0.8	Na ₂ O 0.8	MgO 0.5
U、Th量 (ppb)	—	1>、1>	—	1>、1>	1>、1>

[0090]The quantity of CMC shall be 0.89 kg in example 3 Example 2, and gross weight is adjusted so that it may become tales doses with water, The Mg(NO₃)₂·6H₂O (Wako Pure Chem special grade chemical) solution diluted with pure water to 1:1 so that it might become 0.5% (as opposed to SiO₂) as MgO like Example 2 is added except furthermore solution temperature having been 10 **. It ground, dried and calcinated like the sample 4-1 of Example 2, and the sample 5-1 was prepared. The powder description was shown in the 3rd table.

[0091]When it added and dried so that the amount of Na₂O may be 6% in comparative example 1 Example 1, it became hard block like shape in the state where it dissolved (melting), and the prototype of the spherical particle was not accepted.

[0092]When calcination temperature was 1400 ** in comparative example 2 Example 1, the prototype of the

the commercial item (it is less than 1% at 8 micrometers, below specific surface area ²[of 2 m]/g, and amount RH of moisture absorption 50%) and this example article were added, using the hydroxyl equivalent 104 and novolac type phenol resin of 87 ** of softening temperatures as phenol resin. Next, closure shaping of that of an element was carried out for this molding material for closure in die-temperature [of 175 **], and compacting pressure ² cure time 5 hours of 50kg/cm using the transfer molding machine.

[0094]

[Table 4]

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
エポキシ樹脂	110	110	110	110	110
フェノール樹脂	50	50	50	50	50
トリフェニルホスフィン	3	3	3	3	3
カルナバワックス	2	2	2	2	2
シランカップリング剤*1	3	3	3	3	3
カーボンブラック	2	2	2	2	2
三酸化アンチモン	8	8	8	8	8
試料 1-1	240	—	—	—	—
試料 2-2	—	384	—	—	—
試料 3-2	—	—	480	—	—
試料 4-1	—	—	—	192	—
試料 5-1	—	—	—	—	240
市販シリカ (8 μm)	240	96	—	288	240

(*1 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、配合は重量部数)

The state of an outflow barricade and the state of melt viscosity estimate moldability, and the damp-proof evaluation after a soldering process is immersed in a 250 ** solder bath for 10 seconds, Subsequently, a pressure cooker test (PCT) is done in a saturated vapor (127 ** and 2.5 atmospheres), Visual observation of the corroded condition of aluminum wiring, etc. was carried out, good and a defect estimated excurrent [of an outflow barricade], adhesiveness, the homogeneity of melt viscosity, the existence of foaming, moisture resistance, etc., respectively, and the result was shown in the 5th table.

[0095]

[Table 5]

	流出バリ	熔融粘度	耐湿性 50時間	耐湿性 200時間
実施例 4	良好	良好	良好	良好
実施例 5	良好	良好	良好	良好
実施例 6	良好	良好	良好	良好
実施例 7	良好	良好	良好	良好
実施例 8	良好	良好	良好	良好
比較例 3	良好	良好	不良	不良
比較例 4	不良	不良	不良	不良
比較例 5	不可	不可	不可	不可

[0096]It examined like Example 4 except having made silica into infinite form silica (8 micrometers) 480 commercial weight section in comparative example 3 Example 4. The result was shown in the 5th table.

[0097]It examined like Example 4 except having added 240 weight sections of 110 ** dry articles of Y type zeolite powder (made by a MIZUKA sieves Y-400 Mizusawa chemicals company) which is protean zeolite instead of the sample 1-1 in comparative example 4 Example 4. The result was shown in the 5th table.

[0098]Although examined like Example 4 except having added 240 weight sections of 110 ** dry articles of protean silica gel powder (particle diameter [of 3 micrometers], and specific surface area $700\text{m}^2/\text{g}$, bulk density 0.50 g/cm^3) instead of the sample 4-1 in comparative example 5 Example 7, having mixed with resin was impossible.

[0099]

[Effect of the Invention]In this invention, the amorphous silica system fixed form particle which has specific particle diameter, specific surface area, the amount of equilibrium moisture moisture absorption (RH50%), and bulk density is used as a hygroscopic bulking agent for semiconductor closure.

Therefore, said fault in the conventional epoxy resin system sealing agent is canceled, it excels in the water adsorption nature and the holdout, and its durability in the inside of resin, and the resin composition for semiconductor closure excellent in combination nature, a moldability, etc. of a resin composition was able to be provided.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208809

(43) 公開日 平成9年(1997) 8月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	NKX		C 0 8 L 63/00	NKX
C 0 8 K 3/36			C 0 8 K 3/36	
	NLD		9/02	NLD
H 0 1 L 23/29			H 0 1 L 23/30	R
23/31				
審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 13 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-37061

(22) 出願日 平成8年(1996) 2月1日

(71) 出願人 000193601

水澤化学工業株式会社

東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号

(72) 発明者 鈴木 一彦

東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号

水澤化学工業株式会社内

(72) 発明者 小川 寛

東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号

水澤化学工業株式会社内

(72) 発明者 中川 英之

東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号

水澤化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 郁男

(54) 【発明の名称】 半導体封止用樹脂組成物及びそれに用いる吸湿性充填剤

(57) 【要約】

【課題】 水分吸着性及び保持性とその持続性に優れ且つ配合性及成形性にも優れたエポキシ樹脂系の半導体封止用樹脂組成物及びそれに用いる非晶質シリカ定形粒子から成る吸湿性充填剤を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂系半導体封止用樹脂組成物における特定無機充填剤が、平均粒径0.5乃至30 μ m、比表面積5乃至60m²/gで、嵩密度が0.4乃至1.4g/mlで、RH50%での平衡水分吸湿量が5乃至15%で且つRH50%での平衡水分吸着時間が50時間以内である吸湿特性を有する特に球状粒子であることを特徴とする非晶質シリカ定形粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂と硬化剤と無機充填剤とを含有するエポキシ樹脂組成物であって、無機充填剤の少なくとも一部として、平均粒径 0.5～30 μm 、比表面積 5～60 m^2/g 、平衡水分吸湿量 (RH 50%) 5～15% 及び嵩密度 0.40～1.4 g/ml の非晶質シリカ系定形粒子を含有することを特徴とする半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 2】 前記シリカ系定形粒子は各々 1ppb 以下の U 及び Th 含有量を有することを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 前記シリカ系定形粒子は、RH 50% での水分吸着量が 50 時間以内で平衡となる吸着特性を有する請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 前記シリカ系定形粒子が実質上球状粒子である請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 前記シリカ系定形粒子が多孔質の非晶質シリカ系定形粒子を、その粒子形状が損われないように 300～1300℃の温度で焼成することにより得られたものである請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 前記シリカ系定形粒子が多孔質の非晶質シリカ系定形粒子にアルカリ金属成分乃至アルカリ土類金属成分を 5 重量%以下添着し、次いで乾燥乃至 300～1300℃の温度で焼成することにより得られたものである請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 前記無機充填剤が組成物当り 65 乃至 90 重量%含有され且つ無機充填剤の少なくとも 5 重量%以上が非晶質シリカ系定形粒子から成ることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 平均粒径 0.5～30 μm 、比表面積 5～60 m^2/g 、平衡水分吸湿量 (RH 50%) 5～15% 及び嵩密度 0.40～1.4 g/ml の非晶質シリカ系定形粒子から成ることを特徴とする半導体封止用吸湿性充填剤。

【請求項 9】 前記シリカ系定形粒子は各々 1ppb 以下の U 及び Th 含有量を有することを特徴とする請求項 8 記載の吸湿性充填剤。

【請求項 10】 前記シリカ系定形粒子は、RH 50% での水分吸着量が 50 時間以内で平衡となる吸着特性を有する請求項 8 または 9 記載の吸湿性充填剤。

【請求項 11】 前記シリカ系定形粒子が実質上球状粒子である請求項 8 乃至 10 の何れかに記載の吸湿性充填剤。

【請求項 12】 前記シリカ系定形粒子が多孔質の非晶質シリカ系定形粒子を、その粒子形状が損われないように 300～1300℃の温度で焼成することにより得られたものである請求項 8 乃至 11 の何れかに記載の吸湿性充填剤。

質シリカ系定形粒子にアルカリ金属成分乃至アルカリ土類金属成分を 5 重量%以下添着し、次いで乾燥乃至 300～1300℃の温度で焼成することにより得られたものである請求項 8 乃至 11 の何れかに記載の吸湿性充填剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非晶質シリカ系定形粒子を配合した半導体封止用樹脂組成物及びそれに用いる吸湿性充填剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、トランジスター、IC、LSI 等の半導体素子の封止には、エポキシ樹脂、硬化剤及び無機充填剤を含有する樹脂組成物が広く使用されている。半導体封止材料としてエポキシ樹脂組成物を使用する理由は、この樹脂組成物が電気的特性、耐湿性、耐熱性、機械的特性、他の部品との接着性等に優れていることによるが、エポキシ樹脂等を増量し、機械的強度を高め、耐熱性、耐湿性等を向上させるため、球状シリカ等の無機充填剤を配合することが広く行われている（例えば、特開平 3-209747 号、特開平 5-217702 号、特開平 7-161879 号公報参照）。

【0003】しかしながら、従来公知のエポキシ樹脂、硬化剤及び無機充填剤を含有する組成物から成る半導体封止材料は、これを用いた半導体装置のハンダ付け等に際し、クラックを発生したり或いはその後の経時により電気特性の劣化を来す等の問題を有している。

【0004】即ち、エポキシ樹脂は、耐湿性に優れた樹脂であるといっても、親水性の官能基を有しているため、若干の吸湿性を有している。また、エポキシ樹脂に配合する無機充填剤の多くの表面活性があり、その内部乃至表面に若干とは言え水分を吸着している。

【0005】硬化したエポキシ樹脂組成物中に含まれるこれらの水分は、ハンダ付けの際曝される高温によって膨張して、樹脂部分のクラックを発生し、これにより封止状態が破壊されて、半導体装置本体への大気の漏洩が発生することになる。また、封止材に上記クラックが発生しない場合にも、高温によって半導体素子側に移行した水分は電極腐食による断線や水分によるリーク電流を発生させる等のトラブルの原因となる。

【0006】更に、半導体装置を小型化且つ計量化しようとする要望が大きく、このため封止材の厚みを薄くすべく努力が払われている。しかしながらこの場合、特にエポキシ樹脂中に多量の無機充填剤を配合する場合には、封止材の壁面を通して水分（湿気）が内部に透過する傾向があるが、従来の材料は湿気の遮断についても未だ十分満足できるものではなかった。

【0007】特開平 1-294476 号公報には、半導体の収納容器形成用の樹脂中に、シリカゲル等の乾燥剤

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記の従来技術は、半導体封止材における吸湿の問題を乾燥剤の使用により解消しようとする点で注目値するものであるが、シリカゲル等の乾燥剤は大気中の水分を捕捉するには有効であるものの、半導体封止用樹脂組成物中の水分を長期にわたって安定且つ有効に捕捉するにはあまり有効でないことがわかった。

【0009】従って、本発明の目的は、従来のエポキシ樹脂系封止材における上記欠点が解消され、水分吸着性及び保持性とその持続性と共に優れており、樹脂組成物の配合性や成形性等にも優れている半導体封止用樹脂組成物を提供するにある。

【0010】本発明の他の目的は、エポキシ樹脂への配合性や分散性に優れていると共に、配合樹脂の流動性にも優れており、しかも樹脂中での水分吸着性、水分保持性及びその持続性にも優れている半導体封止用の吸着性充填剤を提供するにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、エポキシ樹脂と硬化剤と無機充填剤とを含有するエポキシ樹脂組成物であって、無機充填剤の少なくとも一部として、平均粒径0.5～30 μ m、比表面積5～60m²/g、平衡水分吸湿量(RH50%)5～15%及び嵩密度0.40～1.4g/mlの非晶質シリカ系定形粒子、特に球状粒子を含有することを特徴とする半導体封止用樹脂組成物が提供される。

【0012】本発明によればまた、平均粒径0.5～30 μ m、比表面積5～60m²/g、平衡水分吸湿量(RH50%)5～15%及び嵩密度0.40～1.4g/mlの非晶質シリカ系定形粒子、特に球状粒子から成ることを特徴とする半導体封止用吸湿性充填剤が提供される。

【0013】高機能の半導体装置用の封止剤の用途には、前記シリカ系定形粒子は各々1ppb以下のU及びTh含有量を有することが好ましい。

【0014】また、前記シリカ系定形粒子は、RH50%での水分吸着量が50時間以内で平衡となる吸着特性を有することが好ましい。

【0015】本発明に用いる吸湿性充填剤は、これに限定されないが、多孔質の非晶質シリカ系定形粒子、特に比表面積が400m²/g以上及び細孔容積が0.10ml/g以上の粒子を、その粒子形状が損われないように300～1300℃に焼成するか、或いは上記多孔質の非晶質シリカ系定形粒子にアルカリ金属成分乃至アルカリ土類金属成分を5重量%以下添着し、次いで乾燥乃至300～1300℃の温度で焼成することにより得られる。

【0016】本発明の樹脂組成物には、組成物当り65

の少なくとも5重量%、特に20乃至85重量%を非晶質シリカ系定形粒子が占めていることが望ましい。

【0017】

【発明の実施形態】半導体封止用のエポキシ樹脂組成物中の水分を有効に捕捉するには、従来乾燥剤としてはシリカゲルのような比表面積の大きな非晶質シリカが使用されていたという事実からは全く意外なことに、シリカゲルよりもむしろ比表面積のかなり小さくしかも一定範囲の平衡水分吸湿量(RH50%)を有する非晶質シリカ系定形粒子が有効であることを見いだした。

【0018】即ち、本発明で使用する吸湿性充填剤は、0.5～30 μ m、特に1～10 μ mの平均粒径(電子顕微鏡観察による数平均粒径)と、5～60m²/g、特に10～50m²/gの比表面積(BET法)と、5～15%、特に7～13%の平衡水分吸湿量(RH50%)と、0.40～1.4g/ml、特に0.5～1.3g/mlの嵩密度とを有する非晶質シリカ系定形粒子から成ることが特徴である。

【0019】本明細書において、定形とは不定形に対応する用語であり、粒子の形状が互いに相似形で一定していることを意味しており、例えば球状粒子の場合は、実質上全ての粒子が球状であることを意味している。これは、球状以外の粒子、例えば立方体、六角板状、六角柱状、八面体、十二面体、二十四面体、三十二面体等の多面体においても同様である。

【0020】本発明の非晶質シリカ系定形粒子では、平均粒径が0.5～30 μ mと比較的微細な範囲にありながら、その形状が定形粒子に制御されていることが一つの特徴である。即ち、一般に非晶質の無機粒子は、定形粒子構造をとるのが難しく、また粒径が微細になればなる程粒子間の凝集傾向も著しく強くなる傾向があるが、本発明に用いる微粒子吸湿性充填剤では、明確な定形粒子形状と、個々の粒子が独立した微細粒子径とを維持している。

【0021】添付図面の図1は、本発明に用いる非晶質シリカ系定形球状粒子の一例の走査型電子顕微鏡写真(倍率10,000倍)であり、上記事実を明確に示している。

【0022】一方、図2は上記非晶質シリカ系定形粒子のX線回折像であり、シリカ或いはケイ酸塩に特有の回折ピークは一切観測されず、非晶質であることを示している。

【0023】この非晶質シリカ系定形粒子は、前述した0.5乃至30 μ mの粒径を有することも重要である。即ち、この粒子の粒径が前記範囲よりも小さいと、吸湿性には問題はないが、樹脂への配合作業性が低下し、また配合樹脂組成物の粘度が高くなりすぎて成形性や接着性が低下するので好ましくなく、一方上記範囲よりも大きいと、吸湿速度が小さくなるため好ましくない。

は、粒径が均斉であり、著しくシャープな粒度分布を有している。粒度分布は、一般にコールターカウンターによる体積基準の粒径分布として求められ、その表現には種々の形式があるが、一般には大粒径側からの積算値25%に対応する粒径(D_{25})と積算値75%に対応する粒径(D_{75})との比で表わすことができる。本発明に用いる非晶質シリカ系定形粒子の D_{25}/D_{75} の値は一般に2以下、特に1.7以下である。

【0025】本発明に用いる非晶質シリカ定形粒子では、比表面積が、非晶質シリカとしては例外的に低い値、即ち $5 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ と比較的低い範囲に抑制され、しかも嵩密度が $0.40 \sim 1.4 \text{ g/ml}$ と高い値に維持されているながら、平衡水分吸湿量(RH50%)が $5 \sim 15\%$ と比較的大きな値を維持していることが顕著な特徴である。

【0026】即ち、上記比表面積と平衡水分量とが上記範囲内にあるということは次のことを物語っている。即ち、非晶質シリカ中には種々のサイズの細孔が存在するが、比表面積の測定は窒素ガスの吸着によるものであり、一方平衡水分吸湿量は当然のことながら水分の吸着によるものであるから、この非晶質シリカ定形粒子では、窒素ガスの吸着サイトとなる相対的に大径の細孔は比較的少なく、一方水分子の吸着サイトとなる相対的に小径の細孔は比較的多いことを意味している。また、嵩密度との関係では、前述した細孔の内でも比較的大きなもの(細孔半径50オングストローム以上)の量やマクロポア(一般に細孔半径1000オングストローム以上)の量を低減させるように粒子中の孔の制御を行っているので、嵩密度がデンスとなり、粉体としての取扱いが容易となり、エポキシ樹脂への配合や分散が容易となるという利点が得られる。

【0027】本発明で用いる吸湿性充填剤は、 $5 \sim 15\%$ の平衡水分吸湿量を有することが水分吸着性、水分保持性及びその持続性に関して重要である。即ち、上記平衡吸湿量が5%未満では、吸湿できる容量そのものが不十分であり、一方、15%を越えると吸湿性充填剤がエポキシ樹脂配合前に或いは封止材としての使用初期に水分を吸湿する傾向があつて、水分吸着性の持続性が得られないと共にハンダ付等に際して加熱時に水分を放出する等の欠点がある。平衡吸湿量が $5 \sim 15\%$ の範囲にある非晶質シリカ系定形粒子は、封止材中の水分を吸着するのに最も適した吸湿速度と吸湿性の持続性とに優れており、加熱下においても水分を急激に放出することがないという特徴を有している。

【0028】添付図面の図3は、本発明の非晶質シリカ系定形粒子、シリカゲル及びゼオライトについて、RH50%における吸湿量と時間との関係をプロットしたグラフであり、カーブがフラットに飽和した量が平衡水分吸湿量である。このグラフから、ゼオライトでは吸湿の

リカゲルでは吸湿速度が速いものに対して、本発明の非晶質シリカ系定形粒子はそれらの中間の吸湿特性を示すことが了解される。

【0029】本発明で用いるシリカ系定形粒子は、RH50%での水分吸着量が50時間以内、特に10乃至50時間で平衡状態となる吸着特性を有することが好ましい。

【0030】また、吸湿剤としての特性と充填剤としての特性を具備するためには、嵩密度が $0.40 \sim 1.4 \text{ g/ml}$ の範囲にあることが重要である。即ち、嵩密度が上記範囲よりも低い場合には、充填剤としての粒子強度、顔料性(配合性、分散性)等が低下し、また上記範囲よりも大きいと、吸湿性能等が劣るようになる。

【0031】更に、比表面積が $5 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ にあることが、吸湿速度を最適範囲に維持する上で重要である。比表面積が $60 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えると、吸湿速度が大きくなりすぎ、吸湿性能の持続性に欠けるようになり、一方比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ を下回ると、吸着速度が小さすぎて、やはり吸湿性能に劣るようになる。

【0032】[吸湿性充填剤]本発明に用いる吸湿性充填剤は、上記の特性を有するものである限り全て使用できるが、好適には、多孔質の非晶質シリカ系定形粒子、特に比表面積が $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上及び細孔容積が 0.10 ml/g 以上の粒子を、その粒子形状が損われないうように $300 \sim 1300^\circ\text{C}$ に焼成するか、或いは上記多孔質の非晶質シリカ系定形粒子にアルカリ金属成分乃至アルカリ土類金属成分を5重量%以下添着し、次いで乾燥乃至 $300 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度で焼成することにより得られる。即ち、上記の焼成或いはアルカリ処理により、細孔の制御が有効に行われる。

【0033】原料として使用する多孔質の非晶質シリカ系定形粒子は、後述するゼオライトの酸処理による方法、シリカ微粒子の凝集成長法、シリカゲル微粒子分散液の造粒法等により得られる。

【0034】(1)ゼオライトの酸処理

多孔質の非晶質シリカ系定形粒子は、定形の粒子形態を有する結晶性ゼオライトを、その結晶構造が実質的に破壊されるが、その粒子形態が実質上損われないう条件下に酸で中和して、該ゼオライト中のアルカリ金属分及びアルミニウム分を除去することにより製造される。

【0035】原料の結晶性ゼオライトとしては、合成及び入手の容易さ、並びに処理の容易さの点から、ゼオライトA、ゼオライトX、ゼオライトY、ゼオライトPc、アナルサイム等が使用される。ゼオライトAからは立方体状、ゼオライトPcからは球状、アナルサイムからは24面体状の定形粒子が得られる。球状粒子を得るという目的には、ゼオライトPcがまた多面体粒子としては24面体のアナルサイムが好適である。

【0036】用いる酸は、無機酸でも有機酸でも格別の

酸、リン酸等の酸が使用される。これらの酸は、稀釈水溶液の形で結晶性ゼオライトとの中和反応に用いる。

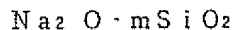
【0037】結晶ゼオライトの水性スラリーに酸を添加すると、酸の添加につれてpHは当然酸性側に移行するが、添加終了後、液のpHは再びアルカリ側に移行し、一定のpH値に飽和する傾向がある。この飽和するpH、即ち安定時pHが7.0乃至3.0、特に6.5乃至4.0の範囲となるように中和を行うことが、粒子形状を損なうことなく、ゼオライトを非晶質化するために好ましい。次いで、水洗・乾燥後焼成し、 Na_2O 、 Al_2O_3 に対し等モル以上の酸で処理する。

【0038】酸処理によりアルカリ分及びアルミニウム分を溶出除去されることにより得られる非晶質アルミナ-シリカ粒子は、濾過し、必要により水洗し、乾燥し、前記処理に用いる。

【0039】(2)凝集成長法

多孔質の非晶質シリカ系定形粒子はまた、ケイ酸アルカリ水溶液、水溶性有機高分子及び部分中和量の酸水溶液を混合し、この混合液を放置してケイ酸アルカリの部分中和物から成る粒状物を生成させ、この粒状物を分離した後、酸で中和することによっても得られる。なおこの球状シリカ粒子は、水澤化学工業(株)製の商品名ミズパールとして容易に入手されるものである。

【0040】原料として用いるケイ酸アルカリとしては、下記式



式中、mは1乃至4の数、特に2.5乃至3.5の数である。の組成を有するケイ酸アルカリ、特にケイ酸ナトリウム水溶液を使用する。このケイ酸アルカリの組成は、混合液の安定性と生成する粒状物の収率及び粒子サイズとに關係している。

【0041】ケイ酸アルカリの濃度は、混合液中での SiO_2 としての濃度が3乃至10重量%、特に4乃至8重量%の範囲となるようにするのがよい。

【0042】この方法では、微粒子シリカの凝集成長剤として、水溶性高分子を使用する。凝集成長剤としては、カルボキシメチルセルロース(CMC)が最も好適であるが、他にアクリルアミド系重合体や、他の水溶性高分子も使用できる。凝集成長剤は、ケイ酸アルカリ溶液中の全シリカ当り、 SiO_2 重量基準で1乃至100%、特に5乃至50重量%となる量で使用する。

【0043】この方法では、CMCと組み合わせで、水溶性無機電解質或いは他の水溶性高分子から成る凝集成長助剤を使用することもできる。水溶性無機電解質としては、水溶性であって、ゾル等に対して凝集作用を有する無機の電解質であれば任意のものを使用することができるが、周期律表第1族、第2族、第3族、第4族金属或いは他の遷移金属の鉍酸塩或いは有機酸塩が使用され、その適当な例は次の通りである。

SO_4 等のアルカリ金属の鉍酸塩；アルカリ土類金属塩、例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸カルシウム等の鉍酸塩；塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸チタンル等の他の水溶性金属塩。

【0045】また、凝集成長剤或いは凝集成長助剤として、他の水溶性高分子を使用することもでき、この目的に、CMCとの相溶性が良い、澱粉、グアーガム、ローカストビーンガム、アラビアガム、トラガントガム、ポリテイスユガム、クリスタルガム、セネガールガム、PVA、メチルセルロース、ポリアクリル酸ソーダ、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリエチレングリコール、等のノニオン系の高分子を使用することもできる。

【0046】中和に用いる酸としては、種々の無機酸や有機酸が使用されるが、経済的見地からは、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等の鉍酸を用いるのがよく、これらの内でも、粒状物の収率や、粒径及び形態の一致の点で硫酸が最も優れている。均質な反応を行うためには、希釈水溶液の形で用いるのがよく、一般に1乃至15重量%の濃度で使用するがよい。更にこれらの酸には NaCl 等の水溶性電解質、特に酸性塩、中性塩を加えておいても良い。混合に際しても使用する酸の量は部分中和により均質な混合溶液(透明である)を生成するようなものであり、混合液のpHが10.2乃至11.2、特に10.5乃至11.0となるような量で用いるのがよい。

【0047】この方法では、上記各成分の添加順序には制限がなく、例えばケイ酸アルカリ水溶液に酸を加えた後、凝集成長剤を加えてもよく、また逆にケイ酸アルカリ水溶液に凝集成長剤を加えた後、酸を加えてもよい。これらを同時に加えてもよいことは当然である。凝集成長助剤を用いる場合には、この凝集成長助剤は、各成分を添加するための水性媒体として用いてもよく、或いは酸中に予め添加しておいてもよい。各成分を十分混合して、均質化させた後、この混合液を静置して部分中和物の粒状物を析出させる。

【0048】この析出条件としては、一般に0乃至100℃好適には10乃至40℃の温度で1乃至50時間好適に3乃至20時間程度の放置が適している。一般に温度が低い程、析出粒子の粒径が大きくなり、温度が高い程析出粒子の粒径が小さくなる。かくして温度の制御により、粒状物の粒径を制御しうる。析出した粒子と母液とを分離し、水に再分散した粒子は、酸を加え中和した後、水洗、乾燥、分級等の操作を行って前述した処理用の原料とする。分離した母液や中和後の分散液には未析出のシリカ分や、凝集成長剤が含有されているので、これらは次の混合析出に有効に再利用できることになる。

【0049】また必要に応じて、混合液に、粒径が微細

を核剤或いは増量剤として、シリカ全重量当り SiO_2 基準で前述した量で予め添加しておくことも出来る。用いるシリカはサブミクロンの粒径を有することが好ましい。

【0050】(3) シリカゲル微粒子分散液の造粒法
また、多孔質の非晶質シリカ系定形粒子は、ケイ酸アルカリ溶液と鉍酸とを同時に混合してゾルを形成させ、形成されるゾルを気体媒体中に放出させてゲルを形成させるに際し、ケイ酸アルカリ溶液或いは鉍酸の少なくとも一方に水不溶性固体粒子をマクロポア増進剤として分散させることによって製造される。

【0051】ケイ酸アルカリとしては、前述した組成を有するケイ酸アルカリ、特にケイ酸ナトリウムの水溶液を使用する。

【0052】ケイ酸アルカリの濃度は、 SiO_2 基準で100乃至225 g/lの濃度、特に130乃至150 g/lの濃度を有するものが好適である。

【0053】酸としては、種々の無機酸や有機酸が使用されるが、経済的見地からは、硫酸、塩酸、硝酸、りん酸等の鉍酸を用いるのがよく、これらの内でも、球状シリカゲルの性能、粒径及び形態の一樣さの点で硫酸が最も優れている。均質な反応を行うためには、希釈水溶液の形で用いるのがよく、一般に1乃至15重量%の濃度で使用するのがよい。

【0054】ケイ酸アルカリ或いは酸に添加する固体粒子としては、水不溶性で水性媒体になじみ(親和性)があり且つ安定であるものであれば、無機のものでも有機のものでも広く使用しうが、一般には無機のもの好ましい。

【0055】無機の固体粒子として、周期律表第III A族、第IVA族、第IVB族、第VB族、或いは第VIII族元素の酸化物、複合酸化物、水酸化物、または複合水酸化物を挙げることができる。具体的には、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化パラジウム、酸化白金、ケイ酸ジルコニウム等が挙げられる。

【0056】これらの内でも、シリカ、アルミナ、チタニアまたはジルコニアが好適なものであり、特にシリカとしては非晶質シリカ、アルミナとしてはギブサイト型水酸化アルミニウム、擬ペーサイト型アルミナゲル等の比表面積が50 m^2/g 以上のものが有利に使用される。

【0057】また、無機の固体粒子としては、テクトアルミノケイ酸塩或いはフィロアルミノケイ酸塩、特に天然または合成の粘土或いはゼオライトを用いることができる。粘土鉍物としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、カオリ

イト、パーミキュライト等を挙げることができる。ゼオライトとしては、A型、X型、Y型、P型の各種ゼオライト、モルデナイト、シリカライト、ZSM-5等を挙げることができる。また、これらの酸処理物や焼成品を用いることもでき、更に、固体粒子として、活性炭を用いることもできる。

【0058】固体粒子が0.01乃至15 μm の平均粒径、特に0.1~2 μm の平均粒径を有する粒子であるのが好ましい。

【0059】固体粒子は、ケイ酸アルカリ溶液に分散させても、鉍酸に分散させてもよく、アルカリに安定な固体粒子、例えば水酸化アルミニウムはケイ酸アルカリに加えるのがよく、一方酸に安定な固体粒子、例えば非晶質シリカは鉍酸に加えるのがよい。

【0060】固体粒子(SP)は、ケイ酸アルカリ中のシリカ(SiO_2)基準で、 $\text{SiO}_2 : \text{SP} = 95 : 5$ 乃至55 : 45、特に85 : 15乃至70 : 30の重量比となる量で用いるのがよい。

【0061】また、固体粒子を分散させたケイ酸アルカリ溶液或いは鉍酸は、20センチポイズ以下の粘度を有するべきであり、上記粘度に維持することにより、ケイ酸アルカリと鉍酸との混合を極めて短時間の内にしかも均一に行うことができる。

【0062】この方法では、このように製造した、少なくとも一方に固体粒子が添加されたケイ酸アルカリと鉍酸とを二流体ノズルに供給し、両者を同時に混合してゾルを形成させ、次いで気体媒体中に放出してゲル化させる。

【0063】二流体ノズルに対するケイ酸アルカリ及び鉍酸の供給比率は、混合時のpHが6乃至11となるようなものであるのがよく、また流量の比率は、種々変化させうるが、一般に70 : 30乃至50 : 50の範囲にあるのが望ましい。

【0064】二流体ノズルとしては、内筒部と外筒部とを備え、内筒部の先に混合部及び混合部の先に吐出口があるノズルが使用され、内筒部に一方の流体を供給し、内筒部と外筒部との間の環状部に他方の流体の通路があるものが適している。内筒部及び環状部に流体を供給するには、その接線方向に流体を導入して、旋回流を生じさせることが瞬時の混合を可能にする上で好ましく、両者の旋回方向が互いに逆向きであることが最も好ましい。一般に必要でないが、特公昭48-13834号公報に記載されているように旋回流発生用の案内羽根を設けることもできる。

【0065】二流体ノズルから吐出されるシリカゾルは、気体媒体中で液滴の形に保たれながらゲル化し、球状のシリカヒドロゲルとなる。ノズルからのヒドロゾルの吐出は、任意の方向に行ってよく、例えば円錐状に下向きに行ってもよく、また上向き或いは横向きに行って

【0066】シリカヒドロゲルの落下方向には、水性媒体を収容したシリカヒドロゲルの受け貯槽を設けるのがよい。この受け貯槽では、シリカヒドロゲルの熟成或いは脱アルカリ等を行わせることが好ましい。

【0067】一般に、受け貯槽に希アルカリ水溶液を張り込んでおくと、シリカヒドロゲルを破砕することなく回収できると共に、これを熟成することによって、性能及び形状の安定したシリカゲルを得ることができる。熟成処理は、40乃至15℃の温度で4乃至16時間程度が適当である。

【0068】熟成処理を終えたシリカヒドロゲルは、ゲル中に残留するアルカリ分を除くために、酸処理による脱アルカリ処理に付するのがよい。この脱アルカリ処理は、pH1乃至3.5の酸水溶液を使用して、40乃至15℃の温度で8乃至24時間程度の処理が適当である。

【0069】これらの処理を終えたシリカゲルは洗浄処理に付する。洗浄処理は、流水を使用して、pHが7.5±0.1の範囲にあり、且つ伝導度が50mSの範囲となるようにするのがよい。

【0070】最後に得られたシリカゲルを乾燥して、シリカのキセロゲルとする。この乾燥は、80乃至200℃の温度で、12乃至48時間程度行うのが好ましい。乾燥は、水蒸気の下に、所謂蒸し乾燥として行うこともできる。

【0071】上記のようにして得られる多孔質の非晶質シリカ系定形粒子の焼成処理は、300乃至1300℃の温度で行うが、この焼成の具体的条件は、非晶質シリカ系定形粒子が前述した物性を有するような細孔の制御が行われるように定める。勿論この焼成条件は粒子形状

の破損を招くものであってはならない。

【0072】一般的にいうと、焼成温度が高くなるほど、また同じ温度では焼成時間が長くなるほど、細孔の収縮の程度は大きくなる。かくして、原料が有する比表面積及び細孔容積と、所望とする比表面積及び平衡水分吸湿量(RH50%)との兼ね合いで焼成条件を決定すればよい。

【0073】また、多孔質の非晶質シリカ系定形粒子に、アルカリ金属分或いはアルカリ土類金属分を添着させることも、該粒子中の細孔を収縮させて、非晶質シリカ系定形粒子が前述した物性を有するように細孔の制御を行うのに有効である。

【0074】アルカリ金属分やアルカリ土類金属分は、吸湿性を損なわない範囲の量で用いるべきであり、一般に多孔質の非晶質シリカ系定形粒子に対して、酸化物基準で5重量%以下、特に2重量%以下の量で用いるべきである。アルカリ金属分やアルカリ土類金属分を1重量%以上で用いると、焼成を行わない場合にも所望の細孔の制御が行われることが了解されるべきである。勿論、

は、焼成処理を行えばよい。

【0075】本発明の吸湿性充填剤は、格別の処理を行うことなく、半導体封止用樹脂組成物中に配合できることは当然であるが、所望によっては公知の配合剤で前処理した後、樹脂組成物中に配合することができる。

【0076】例えば、粉体としての流動性や粒子の樹脂中への分散性を一層向上させるために、気相法シリカ、気相法アルミナ、気相法チタニア等の微粒子分散性向上剤を、1乃至10重量%程度の量で外添することができる。

10 【0077】[エポキシ樹脂] 本発明において、エポキシ樹脂としては、従来封止材の分野に使用されているエポキシ樹脂は全て使用でき、一般に1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂が使用される。エポキシ樹脂としては、ポリグリシジルエーテル、ポリグリシジエステ

20 ル、脂環式エポキシ樹脂などの各種のものがあるが、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、グリシジルアミン型、多価フェノールのグリシジルエーテル及びこれらの臭素化物などが適当である。

【0078】[硬化剤] 硬化剤としては、一般にエポキシ樹脂の硬化剤として知られているものは殆んど用いることができ、例えば、アミン類、ポリアミドアミン類、酸無水物類、ポリアミド類、ジシアンジアミド等が使用できる。具体的には、アミン類としては、N-アミノエチルピペラジン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、メタキシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等が用いられ、酸無水物類としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリット)、無水マレイン酸等が用いられる。

30 【0079】[充填剤] 本発明においては、上記吸湿性充填剤を、単独で充填剤として使用することもできるし、他の充填剤と組み合わせて使用することもできる。他の充填剤としては、結晶性シリカ、溶融シリカ、アルミナ、アタパルガイド、カオリン、カーボンブラック、グラファイト、微粉ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイソウ土、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、スレート粉、セリサイト、フリント、炭酸カルシウム、タルク、長石粉、二硫化モリブデン、バライト、ひる石、ホワイティング、マイカ、ろう石クレイ、石こう、炭化ケイ素、ジルコン、ガラスビーズ、シラスバルーン、アスベスト、ガラス繊維、カーボン繊維、ロックウール、スラグウール、ボロンウスイカ、ステンレススチール繊維、チタン白、亜鉛華、ベンガラ、鉄黒、黄色酸化鉄、チタンエロー、酸化クロムグリー

40

【0080】〔配合処方〕本発明の封止材組成物において、前記硬化剤はエポキシ樹脂を硬化させるに十分な量で使用され、一般にエポキシ樹脂に含まれるエポキシ基1当量に対して、硬化剤中のエポキシ基と反応する官能基が0.6~1.4当量、好ましくは0.8~1.2当量となるような量で用いられる。

【0081】一方、無機充填剤は、組成物全体当たり65乃至90重量%、特に75乃至90重量%を占めるように配合するのがよく、本発明による吸湿性充填剤は無機充填剤の少なくとも5重量%を占めるように配合するのがよく、勿論無機充填剤の全量が吸湿性充填剤であっても、一部が吸湿性充填剤であってもよい。

【0082】本発明の半導体封止用樹脂組成物には、それ自体公知の樹脂配合剤を配合することができ、例えば、(イ)天然または合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化ポリエチレンワックス等の炭化水素系のもの、(ロ)ステアリン酸、ラウリン酸等の脂肪酸系のもの、(ハ)ステアリン酸アミド、バルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の脂肪酸モノアミド系またはビスアミド系のもの、(ニ)ブチルステアレート、硬化ヒマシ油、エチレングリコールモノステアレート等のエステル系のもの、(ホ)セチルアルコール、ステアリルアルコール等のアルコール系のもの、(ヘ)ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の金属石ケンおよび(ト)それらの混合系滑剤乃至離型剤や、三酸化アンチモン等の難燃剤、カーボンブラック等の顔料等をそれ自体公知の処方に従って配合することができる。

【0083】本発明の半導体封止用樹脂組成物の調製に当たっては、上述した各種成分、即ち、エポキシ樹脂、硬化剤、吸湿性充填剤或いは更に無機充填剤を配合ブレンドし、ミキサー或いはローラー等で混練して、成形用の組成物とし、これをトランジスター、IC、LSI等の半導体素子の封止用の被覆、成形モールド、収納容器(パッケージ)等の成形に用いる。勿論、本発明の半導体封止用樹脂組成物は、液体乃至半固体の形で、パッケージの容器と蓋との接着に用いることもできる。

【0084】

【実施例】本発明を次の例にて更に説明する。本実施例の粉末物性は以下の方法で測定した。

1. 粒径

走査型電子顕微鏡(日立製S-570)で得られた写真像から、代表的な粒子を50ケ選んで、スケールを用いて粒子像の直径を測定し粒子径とした。

2. D₂₅/D₇₅

コールターカウンター(コールターエレクトロニクス社製IA-II型)法によりアパチャーチューブ50μを用いて測定し、積算値の25%の粒度値を75%の粒度値

3. 比表面積、細孔容積

カルロエルバ社製Sorptomatic Series 1800を使用し、BET法により測定した。

4. 嵩密度

JIS K-6220. 6. 8に準拠して測定した。

5. 吸湿量

試料約1gをあらかじめ重量を測定した40×40mmの秤量ビンに入れ150℃の電気恒温乾燥器で3時間乾燥後デシケーター中で放冷する。次いで試料の重さを精秤し、あらかじめ硫酸で関係湿度50%に調製したデシケーター中に入れ72時間後の重量を測定し求めた。

6. 吸油量

JIS K 6220. 6. 21に準拠して求めた。

7. pH

JIS K-5101. 26に準拠して求めた。

8. 屈折率

液浸法により求めた。

9. U、Thの分析

試料を硫酸、硝酸及びフッ化水素酸で分解した後、希硝酸に溶かし所定溶液とし、得られたこの溶液中のU、Thの測定をICP質量分析法で求めた。

【0085】実施例1

内容積150リットルの攪拌機付樹脂製反応容器に3N-HCl溶液75kgと水澤化学工業(株)製シルトンAMT-シリカ#100B、#300B(Pc型ゼオライトを処理して得られる球状シリカ粒子、平均粒径1、5μm)及び同じくシルトンANS-200(24面体のアナルサイムを酸処理して得られる24面体シリカ粒子、平均粒径21μm)粉末の各10kgをそれぞれ分散させ、攪拌下に徐々に85℃に加温させ、その温度で7時間熱処理を行った。次いでこの酸処理スラリーを吸引濾過し、純水で十分洗浄後、更に同様の処理を3N-硝酸で行い純水で十分水洗、濾過させて含水ケーキ状の試料1-0(#100B)、2-0(#300B)、3-0(ANS-200)を得た。この含水ケーキの試料1-0、2-0、3-0を110℃の恒温乾燥器で乾燥後粉碎し、さらに電気炉で約900℃の温度で40分焼成して試料1-1、2-1、3-1を調製した。次に試料1-0、2-0、1-3各600gをホモミキサーで分散し濃度30%のスラリーに調節後、Na₂O量がSiO₂に対して0.8wt%になるように20%NaOH溶液を添加しさらに1時間攪拌後、150℃の電気恒温乾燥器で20時間乾燥後、サンプルミルで粉碎し、乾燥品のそれぞれ試料1-2、2-2、3-2を得た。この粉末性状を第2表に示した。次に試料1-2、2-2、3-2を630℃で1時間焼成してそれぞれ試料1-3、2-3、3-3を得た。その粉末の性状を第1表及び第2表に示した。

【0086】

	試料1-0	試料2-0	試料3-0	試料1-1	試料2-1
粒 径 (μm)	1.5	3.2	2.3	1.4	3.1
D_{25}/D_{75}	1.5	1.4	1.6	1.5	1.5
比表面積 (m^2/g)	600	550	480	60	55
細孔容積 (ml/g)	0.40	0.38	0.21	0.13	0.05
かさ密度 (g/cm^3)	0.59	0.66	1.21	0.67	0.83
吸 湿 量 (RH50%)	2.1	1.8	1.6	9.2	6.5
吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	4.9	2.5	2.0	3.6	2.2
pH	4.5	4.6	4.8	6.3	6.5
屈折率	1.45	—	1.45	—	1.47
MO (%)	—	—	—	—	—
U、Th量 (ppb)	—	—	—	1>、1>	1>、1>

【0087】

【表2】

試 料 No	試料3-1	試料1-2	試料2-2	試料3-2
粒 径 (μm)	2.0	1.3	3.3	2.0
D_{25}/D_{75}	1.5	1.5	1.6	1.6
比表面積 (m^2/g)	3.3	4.2	4.8	3.3
細孔容積 (ml/g)	0.04	0.13	0.03	0.04
かさ密度 (g/cm^3)	1.3	0.70	0.82	1.30
吸 湿 量 (RH50%)	5.7	7.4	6.5	6.7
吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	1.7	3.7	2.0	2.2
pH	6.5	9.5	9.4	9.7
屈折率	1.46	1.47	1.47	—
MO (%)	—	H_2O 0.3	H_2O 0.5	H_2O 0.8
U、Th量 (ppb)	—	1>、1>	1>、1>	

ーダ (SiO_2 27.8%、 Na_2O 9%、 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 3.19$) を45kg (全液量中の SiO_2 濃度として6%) と水105kgを加えた後、攪拌しながらカルボキシメチルセルロース (エーテル化度1.34、1%粘度230cp) の粉末1.63kg (水分8%) 加え充分分散後25℃に調整する。ついで攪拌下にあらかじめ25℃に調整した5%硫酸57.5kgをゆっくり注加し、注加終了後攪拌を止めその温度で10時間静置して本発明の前駆体である球状シリカ粒子を析出させた。次に析出した球状シリカ粒子のゲルを攪拌分散し、これに濃度14%の硫酸を41.6kg加え、1時間の脱Na処理を行った (この時のpHは1.2であった)。次にこのスラリーを吸引濾後、純水で十分水洗し濾過ケーキをさらに2N-塩酸溶液中に再分散させて十分に攪拌処理をし、同様に濾過・水洗をして粒径2.2*

* μm の多孔質球状シリカの含水ケーキの試料4-0を得た。この含水ケーキ (4-0) を110℃の恒温乾燥器で乾燥後・粉碎しさらに電気炉で950℃の温度で30分焼成して試料4-1を調整した。またこの含水ケーキ (試料4-0) を高速ホモミキサーを使用して十分分散後 (SiO_2 濃度18%)、 SiO_2 に対して Na_2O 分で0.8%になる様に10%NaOH水 (和光純薬試薬特級を純水に溶解して調製) を加え、1時間攪拌後、そのまま150℃の恒温乾燥器で24時間かけて乾燥後、粉碎しサンプル (試料4-2) を調製した。次いでこの粉末を800℃で1時間焼成して、同様にサンプル (試料4-3) を調製した。各々の試料の粉末性状を第3表に示した。

【0089】

【表3】

	試料4-0	試料4-1	試料4-2	試料4-3	試料5-1
粒 径 (μm)	2.2	2.4	2.3	2.1	7.6
D_{25}/D_{75}	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5
比表面積 (m^2/g)	740	38	60	45	40
細孔容積 (ml/g)	0.56	0.13	0.18	0.05	0.06
かさ密度 (g/cm^3)	0.35	0.58	0.48	0.57	0.75
吸 湿 量 (RH50%)	19	6.8	13.8	6.4	7.3
吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	150	65	90	56	69
pH	4.5	6.0	8.4	8.6	7.4
屈折率	1.45	—	1.47	1.48	1.47
MO (%)	—	—	Na_2O 0.8	Na_2O 0.8	Na_2O 0.5
U、Ih量 (ppb)	—	1>、1>	—	1>、1>	1>、1>

【0090】実施例3

実施例2でCMCの量を0.89kgとし総重量は水で同量になるように調整し、さらに液温を10℃にした以外は実施例2と同様にMgOとして0.5% (SiO_2 に対して) となるように純水で1:1に希釈したMg (NO_3) $2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬製試薬特級) 溶液を加え、実施例2の試料4-1と同様に粉碎・乾燥・焼成して試料5-1を調製した。その粉末性状を第3表に示した。

【0091】比較例1

40 した場合は溶解 (溶融) した状態で固いブロック状になり球状粒子の原型が認められなかった。

【0092】比較例2

実施例1で焼成温度を1400℃としたところ球状粒子の原型は認められなく、固いブロック状になった。

【0093】実施例4~8

第4表に示した配合割合で混合、混練、粉碎して封止用エポキシ樹脂成形材料を調製したが、エポキシ樹脂としてはエポキシ当量220、軟化点80℃のビスフェノールA型エポキシ樹脂を用い、フェノール樹脂としては水

ル樹脂を用い、シリカとしては市販品（ $8\mu\text{m}$ 、比表面積 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下、吸湿度 $\text{RH}50\%$ で 1% 未満）と本実施例品を添加した。次に該封止用成形材料をトランスファー成型機を用いて金型温度 175°C 、成形圧力 50kg/cm^2 *

硬化時間 5 時間で素子のを封止成形した。

【0094】

【表4】

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
エポキシ樹脂	110	110	110	110	110
フェノール樹脂	50	50	50	50	50
トリフェニルホスフィン	3	3	3	3	3
カルナバワックス	2	2	2	2	2
シランカップリング剤*1	3	3	3	3	3
カーボンブラック	2	2	2	2	2
三酸化アンチモン	8	8	8	8	8
試料1-1	240	-	-	-	-
試料2-2	-	384	-	-	-
試料3-2	-	-	480	-	-
試料4-1	-	-	-	192	-
試作5-1	-	-	-	-	240
市販シリカ($8\mu\text{m}$)	340	96	-	288	240

(*1) γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、配合は重量部数

成型性は流出バリの状態と、溶融粘度の状態で評価し、半田処理後の耐湿性の評価は 250°C の半田浴に 10 秒間浸漬し、次いで 127°C 、 2.5 気圧の飽和蒸気中で 30 プレッシャー・クッカー・テスト (PCT) を行い、アルミニウム配線の腐食状態等を目視観察し、それぞれ流

出バリの流出性、粘着性、溶融粘度の均一性、発泡の有無及び耐湿性等を良、不良で評価をし、その結果を第 5 表に示した。

【0095】

【表5】

	流出バリ	熔融粘度	耐湿性 50時間	耐湿性 200時間
実施例4	良好	良好	良好	良好
実施例5	良好	良好	良好	良好
実施例6	良好	良好	良好	良好
実施例7	良好	良好	良好	良好
実施例8	良好	良好	良好	良好
比較例3	良好	良好	不良	不良
比較例4	不良	不良	不良	不良
比較例5	不可	不可	不可	不可

【0096】比較例3

実施例4でシリカを市販の不定形シリカ(8 μ m)480重量部にした以外は実施例4と同様に試験した。結果を第5表に示した。

【0097】比較例4

実施例4で試料1-1の代わりに不定形のゼオライトであるY型ゼオライト粉末(ミズカシープスY-400水澤化学社製)の110℃乾燥品を240重量部添加した以外は実施例4と同様に試験した。結果を第5表に示した。

【0098】比較例5

実施例7で試料4-1の代わりに不定形のシリカゲル粉末(粒径3 μ m、比表面積700m²/g、嵩密度0.50g/cm³)の110℃乾燥品を240重量部添加した以外は実施例4と同様に試験したが、樹脂と混合する事が不可能であった。

【0099】

20 【発明の効果】本発明によれば、特定の粒径、比表面積、平衡水分吸湿量(RH50%)及び嵩密度を有する非晶質シリカ系定形粒子を、半導体封止用の吸湿性充填剤として用いることにより、従来のエポキシ樹脂系封止材における前記欠点が解消され、樹脂中での水分吸着性及び保持性とその持続性に優れており、樹脂組成物の配合性や成形性等にも優れている半導体封止用樹脂組成物を提供することができた。

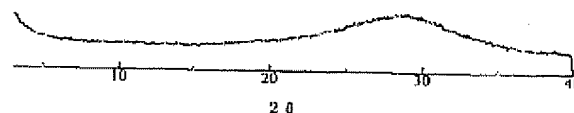
【図面の簡単な説明】

30 【図1】本発明に用いる非晶質シリカ系定形球状粒子の一例の走査型電子顕微鏡写真(倍率10,000倍)である。

【図2】上記非晶質シリカ系定形粒子のX線回折像である。

【図3】本発明の非晶質シリカ系定形粒子、シリカゲル及びゼオライトについて、RH50%における吸湿量と時間との関係をプロットしたグラフである。

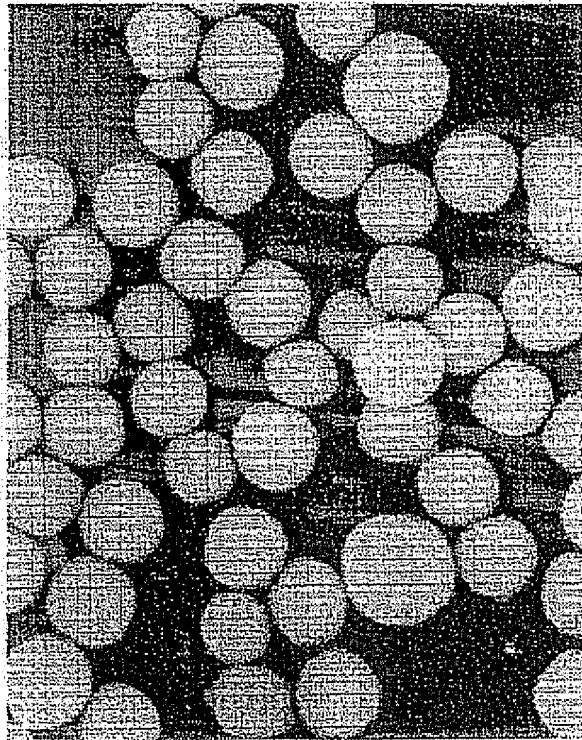
【図2】



X線回折図

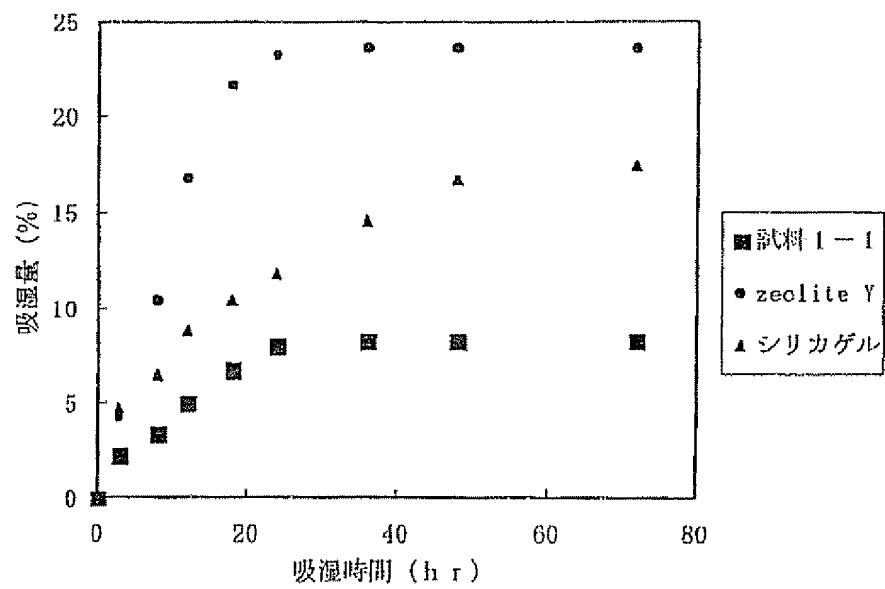
【図1】

断面電顕写真



1 μm

【図3】



RH 50%に於ける吸湿量